

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-191091

(43)Date of publication of application : 21.08.1991

(51)Int.Cl.

C25D 9/10

C25D 5/48

(21)Application number : 01-328781

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP.

(22)Date of filing : 19.12.1989

(72)Inventor : SUZUKI SHINICHI
KANAMARU TATSUYA
ARAI KATSUTOSHI**(54) GALVANIZED STEEL SHEET EXCELLENT IN PRESS FORMABILITY AND CHEMICAL CONVERSION TREATING PROPERTY****(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve press formability and chemical conversion treating property by coating the surface of a galvanized steel sheet with an Mo-oxide film in which Mo content is specified.

CONSTITUTION: The surface of a galvanized steel sheet is coated with an Mo-oxide film by 5-500mg/m² expressed in terms of Mo by means of electrolysis, etc. The Mo-oxide film is formed into a glassy film similarly to a chromate film, and the occurrence of the galling of plating to a die can be prevented at the time of pressing and sliding characteristics can be improved. Further, since the Mo-oxide film is dissolved in a chemical conversion treating solution, a chemical conversion treated film can be formed. Moreover, no adverse effect is produced even if the Mo-oxide film is eluted in the chemical conversion treating solution. Since this oxide film is free from dissolution even in a cleaning stage by the use of oil and a degreasing stage, deterioration in lubricity can be prevented and also the application of load to the other stages can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-191091

⑤ Int. Cl.⁵C 25 D 9/10
5/48

識別記号

庁内整理番号

7179-4K
7325-4K

④ 公開 平成3年(1991)8月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

④ 発明の名称 プレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板

② 特 願 平1-328781

② 出 願 平1(1989)12月19日

⑦ 発 明 者 鈴 木 真 一 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製
鉄所内

⑦ 発 明 者 金 丸 辰 也 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製
鉄所内

⑦ 発 明 者 新 井 勝 利 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製
鉄所内

⑦ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑦ 代 理 人 弁理士 谷 山 輝 雄 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

プレス性、化成処理性に優れた亜鉛系
めっき鋼板

2. 特許請求の範囲

1 亜鉛系めっき鋼板の表面に、Mo酸化物皮膜を、Moとして $5\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $500\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下被覆したことを特徴とする、プレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

亜鉛めっき鋼板のプレス性を向上させる方法としては、例えば、特開昭62-185883号のごとくめっき鋼板表面に電解クロメート処理を施し Cr_2O_3 の酸化物皮膜を生成せしめる方法や、特開昭62-192597号のごとく鉄亜鉛合金めっきを

施す方法等の亜鉛系めっき鋼板上に硬い皮膜を形成し、プレス時のめっきとダイスのかじりを防止してプレスの潤滑性の向上をはかることが開示されている。

又特開平1-136952号のごとく、めっき鋼板の表面に有機潤滑皮膜や潤滑油等の有機物を塗布、または被覆しプレス性を向上させることが開示されている。

しかしながら、このような製品は自動車ユーザー等の使用において、以下のような不十分な点がある。

自動車ユーザーでの使用工程の概略は、鋼板を油で洗浄する工程、プレス、脱脂、化成処理、塗装となっており、電解クロメートは化成処理での化成処理皮膜が形成せず、潤滑油や潤滑皮膜などを鋼板に塗布したものは、洗浄油で油が落ちるので十分な潤滑性能を発揮しない、さらには、化成処理前の脱脂工程の負荷がかかりコストが高くなる。また、亜鉛系めっき鋼板に鉄亜鉛合金フラッシュめっきを施したものは

電解クロメート処理に比較して鋼板のコストが高くなる、等の問題点があり、低コストで、化成処理が可能で、脱脂等の工程に負荷をかけず、プレス性に優れた亜鉛系めっき鋼板の開発が望まれている。

本発明はこのような要求を有利に満足するためになされたものである。

(課題を解決するための手段)

本発明の特徴とするところは、亜鉛系めっき鋼板の表面に、Mo酸化物皮膜を、Moとして $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $500\text{mg}/\text{m}^2$ 以下被覆したことを特徴とするプレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板である。

本発明の対象とする亜鉛系めっき鋼板とは、例えば熔融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、溶射法など各種の製造方法によるものがあり、めっき組成としては純Znの他、ZnとFe、ZnとNi、ZnとAl、ZnとMn、ZnとCr、ZnとTi、ZnとMgなどZnを主成分として、耐蝕性など諸機能の向上のためFe、Ni、Co、Al、Pb、Sn、Sb、Cu、Ti、Si、

合金化されている合金化熔融亜鉛めっき鋼板(一般にハーフアロイと称する)、片面鉄-亜鉛合金化熔融亜鉛めっき層、他面熔融亜鉛めっき層からなるめっき鋼板、これらのめっき層上に電気めっき、蒸着めっき等により亜鉛、または亜鉛を主成分として鉄、ニッケルを主成分とする金属をめっきした鋼板、あるいは、電気亜鉛めっき鋼板、亜鉛、ニッケル、クロム等合金電気めっき鋼板等、更に単一合金層又は多層合金電気めっき鋼板、亜鉛および亜鉛含有金属の蒸着めっき鋼板等がある。その他、 SiO_2 、 Al_2O_3 などのセラミックス微粒子、 TiO_2 酸化物微粒子及び有機高分子などを亜鉛又は亜鉛合金めっき中に分散させた分散めっき鋼板がある。

このような亜鉛系めっき鋼板表面に、Mo酸化物皮膜を、Moとして $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $500\text{mg}/\text{m}^2$ 以下被覆することによりプレス性、化成処理性を向上しようとするものである。

(作 用)

この理由は以下の如くである。

B.P.N.S.O等の1種ないし2種以上の合金元素および不純物元素を含み、また、 SiO_2 、 Al_2O_3 などのセラミックス微粒子、 TiO_2 、 BaCrO_4 などの酸化物、アクリル樹脂などの有機高分子をめっき層中に分散させたものがあり、めっき層の厚み方向で単一組成のもの、連続的あるいは層状に組成が変化するものがあり、さらに多層めっき鋼板では、最上層に、めっき組成としては純Znの他、ZnとFe、ZnとNi、ZnとAl、ZnとMn、ZnとCr、ZnとTi、ZnとMgなどZnを主成分として、耐蝕性などの諸機能の向上のため1種ないし2種以上の合金元素および不純物元素を含み、また、 SiO_2 、 Al_2O_3 などのセラミックス微粒子、 TiO_2 、 BaCrO_4 などの酸化物、アクリル樹脂などの有機高分子をめっき層中に分散させたものがある。

例えば、熔融亜鉛めっき鋼板、蒸着亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金化熔融亜鉛めっき鋼板、亜鉛を主とするアルミニウム、鉄などの合金熔融亜鉛めっき鋼板、めっき層断面方向で下層が

プレスの潤滑性をめっき鋼板に付与するには、めっき鋼板表面に硬質の皮膜を形成する方法が有効である。この点で電解クロメート処理、鉄亜鉛合金めっきは有効であるが、前者は化成処理皮膜が形成できない、後者は処理量が多くコスト高になる。

これらの解決には、硬質皮膜つまり酸化物皮膜であり、かつ化成処理液中で溶解し、化成皮膜を形成できるとともに、皮膜成分が化成処理液に溶け出しても化成処理に悪影響を与えないことが必要である。

我々は、このような観点から、亜鉛系めっき鋼板表面にMo酸化物皮膜を形成すれば良いことを見いだした。Mo酸化物皮膜はクロメート皮膜と同様ガラス状の皮膜となり、プレス時にめっきのダイスへのかじりを抑制し、摺動性を良好とする。さらに、化成処理液には溶解するためクロメート皮膜と異なり、化成処理皮膜を形成することができ、また、化成処理液に溶出しても悪影響はない。

Mo酸化物皮膜の構造は明確ではないが、Mo-O結合からなるネットワークが主体で、部分的に-OH、CO₂、PO₃基等が、さらにはめっきから供給される金属が置換したアモルファス状の巨大分子構造であろうと推定している。

また、本皮膜は酸化物皮膜のため、油による洗浄工程や、脱脂工程でも溶解しないため、潤滑性能の低下や、他の工程に負荷をおよぼさない。

本皮膜の密着性や成膜性を良好にするために、リン酸、ほう酸、硫酸、硝酸、塩酸などの無機酸や、それからなる塩を添加することは効果的である。

さらに、この皮膜中には、処理浴中やめっきに含まれる物質を不純物として含んでいてもよい。これら不純物としてはZn、Al、Cr、Co、Mn、Pb、Sn、Cu、Ti、Si、B、N、S、P、Cl、K、Na、Mg、Ca、Ba、In、C、Fe、V、W、Niなどがある。

次に、本発明の皮膜の皮膜量範囲について述べる。

この皮膜の皮膜量はプレス性を良好とするには、Moとして5 mg/m²以上有ればよいが、皮膜量が500 mg/m²を超えると化成処理皮膜の形成が不十分となる。

ゆえに、適正な皮膜量は、Moとして5 mg/m²以上500 mg/m²以下である。

次に、実施例に付いて述べる。

(実施例)

本発明の実施例を比較例とともに第1表に挙げる。実施例のNo.1の処理条件は、モリブデン酸アンモニウム：50 g/l、リン酸：10 g/lの溶液30℃で被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし7 A/dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。他のものは、モリブデン酸アンモニウム、リン酸の濃度、さらには一部には硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、浸漬時間、電解量を調整して作成した。第1表に示すごとく、本発明法によれば、化成処理性を損なうことなく、プレス性が比較例に比して格段に向上していることがわかる。

第1表

		めっき 鋼板 ¹⁾	目付け量 (Top面/ Bottom面) (g/m ²)	処理皮膜		⁴⁾ 化 成	⁵⁾ プレス性
				皮膜種類	皮膜量 (mg/m ²)	処理性	摩擦係数
実 施 例	1	EG	20/20	Mo処理	23 (Mo)	○	0.265
	2	EG	40/40	Mo処理	7 (Mo)	○	0.387
	3	EG	60/60	Mo処理	9 (Mo)	○	0.390
	4	EG	60/60	Mo処理	24 (Mo)	○	0.274
	5	EG	60/60	Mo処理	40 (Mo)	○	0.288
	6	EG	60/60	Mo処理	87 (Mo)	○	0.342
	7	EG	60/60	Mo処理	130 (Mo)	○	0.351
	8	AS	60/60	Mo処理	453 (Mo)	○	0.363
	9	AS	30/60	Mo処理	130 (Mo)	○	0.305
	10	AS	45/45	Mo処理	54 (Mo)	○	0.259
	11	AS	60/60	Mo処理	28 (Mo)	○	0.261
	12	GI	90/90	Mo処理	32 (Mo)	○	0.287
	13	GI	120/120	Mo処理	34 (Mo)	○	0.287
	14	HA	60/60	Mo処理	29 (Mo)	○	0.290
	15	HA	100/100	Mo処理	34 (Mo)	○	0.278
比 較 例	1	EG	20/20	無処理	—	○	1.895
	2	EG	60/60	Mo処理	640 (Mo)	△	0.307
	3	EG	60/60	電解クロム	23 (Cr)	×	0.384
	4	AS	60/60	無処理	—	○	0.784
	5	AS	45/45	Mo処理	880 (Mo)	△	0.358
	6	CR	0/0	無処理	—	○	0.538
	7	HA	60/60	無処理	—	○	1.435
	8	GI	120/120	無処理	—	○	1.510

注1) めっき鋼板の種類：AS：合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Fe 10%、Al 0.25%、残Zn)、EG：電気亜鉛めっき鋼板、GI：溶融亜鉛めっき鋼板(Al 0.3%、Fe 0.8%、Pb 0.1%、残Zn)、HA：半合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Fe 5%、Al 0.3%、残Zn)、CR：冷延鋼板、鋼板厚はいずれも0.8mmの普通鋼

注2) プレス性試験条件および評価方法：

サンプルサイズ：17mm×300mm、引張り速度：500mm/min、角ビード肩R：1.0/3.0mm、摺動長：200mm、塗油：ノックスラスト530F40、1g/m²の条件で、面圧を100～800kgfの間で数点試験を行い、引き抜き加重を測定し、面圧と引き抜き加重の傾きから摩擦係数を求めた。

注3) 皮膜量：()は測定元素

注4) 化成処理性試験条件

化成処理液にはSD5000(日本ペイント社製)を用い、処方どおり脱脂、表面調整を行った後化成処理を行った。化成処理皮膜の判

定は、SEM(2次電子線像)により、均一に皮膜が形成されているものは○、部分的に皮膜形成されているものは△、皮膜が形成されていないものは×と判定した。

(発明の効果)

かくすることにより、プレスにおいては摺動性を冷延鋼板並以上に向上し、かつ化成処理皮膜も形成可能とすることができる。これによって、従来より低コストで、またユーザーの工程に負荷を低減でき、プレスによる生産性を向上させることができるなどの優れた効果が得られる。

代理人 谷 山 輝 雄



他4名